

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/084948 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/34, 15/08, H05K 1/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003380
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 1 日 (01.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-060234 2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(MATSUMOTO, Yu) [JP/JP]; 〒5200842 滋賀県大津市園山 2 丁目 1 5 番 1 号 Shiga (JP).

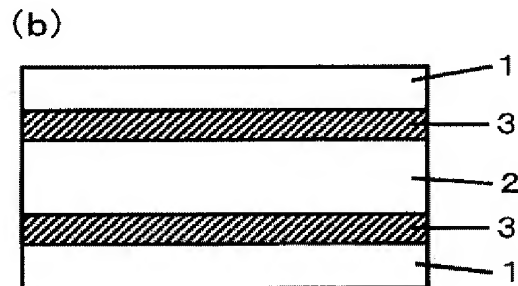
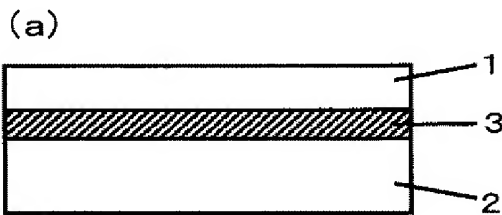
- (74) 代理人: 谷川 英次郎 (TANIGAWA, Hidejiro); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋 4 丁目 5 番 1 2 号 岩田ビル 6 階 谷川国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT RESIN LAMINATED FILM, MULTILAYER FILM WITH METAL LAYER INCLUDING SAME, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 耐熱性樹脂積層フィルム並びにこれを含む金属層付き積層フィルム及び半導体装置



(57) Abstract: Disclosed is a heat-resistant resin laminated film free from warp wherein a heat-resistant resin layer is overlaid on a heat-resistant insulating film such as a polyimide film. Also disclosed is a multilayer film with a metal layer which is free from warp after formation of a wiring pattern. The multilayer film with a metal layer is obtained by putting a heat-resistant insulating film and a metal foil together via a heat-resistant resin layer. The heat-resistant resin laminated film comprises a heat-resistant resin layer overlaid at least one side of a heat-resistant insulating film, and the linear expansion coefficient  $kA$  (ppm/°C) of the heat-resistant resin layer is within the range of  $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ : linear expansion coefficient of the heat-resistant insulating film). The multilayer film with a metal layer is obtained by overlaying a metal foil on the heat-resistant resin film side of such a heat-resistant resin laminated film.

(57) 要約: ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムにおいて、反りの無い耐熱性樹脂積層フィルム、及び耐熱性絶縁フィルムと金属箔を耐熱性樹脂層を介して積層した金属層付き積層フィルムにおいて、配線パターンを形成した状態で、反りの無い金属層付き積層フィルムが開示されている。耐熱性樹脂積層フィルムは、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数  $kA$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある。金属層付き積層フィルムは、耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層したものである。

WO 2005/084948 A1



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 耐熱性樹脂積層フィルム並びにこれを含む金属層付き積層フィルム及び半導体装置

#### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性樹脂積層フィルム並びにこれを含む金属層付き積層フィルム及び半導体装置に関する。より詳細には、本発明は、電子工業分野で広く使用されているフレキシブルプリント配線基板(FPC)用の金属層付き積層フィルムの製造方法に関するものであり、半導体集積回路(IC)の実装方法であるテープオートメーテッドボンディング(TAB)、チップオンフィルム(COF)などで使用される金属層付き積層フィルム及びこれを用いた半導体装置、金属層付き積層フィルムの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型・軽量化の進展が加速している。半導体集積回路においても高密度化、高性能化が進み、これにともないFPCに対しても配線パターンの微細化、高性能化が求められている。

[0003] 従来、半導体集積回路の実装方式にはTABが用いられており、TAB用のFPC用基板としては、ポリイミドフィルムなどの可撓性を有する耐熱性絶縁フィルムにエポキシ系樹脂などの接着剤層を介して銅箔を張り合わせた「3層型ラミネート」品が用いられてきた。

[0004] TABではICを実装するインナーリードがフライングリード構造であるため、リードの細幅化に伴う強度低下や銅箔厚みの低減から40  $\mu$  mピッチ程度が微細化の技術的限界とされており、これに代わってインナーリードが耐熱性絶縁フィルム上に形成され、フリップチップ(FC)技術により実装されるCOF方式が普及しつつある。TABではフライングリード構造の銅配線に直接ICを接合していたが、COFでは耐熱性絶縁フィルム上にある銅配線にICを接合するため、接合時の熱が耐熱性絶縁フィルムにもかかることになる。

[0005] 従来、TABや一般のFPCに用いられた「3層型ラミネート」品の接着剤はエポキシ

系樹脂、フェノール系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂などで、その耐熱性が耐熱性絶縁フィルムに用いるポリイミドに対して劣るため、ポリイミドフィルムの優れた特性が十分に活かされない。特に、COF方式でのICのボンディングは、錫メッキした配線とICの金バンプを一括でボンディング(金-錫共晶でのギャングボンディング)する方式をとることが多く、該方式ではボンディングの際にかかる熱、圧力が直接接着剤層にかかることになる。一般的には300〜400℃の熱がかかり、ICを押し込む圧力も、配線と金バンプを均一に接合するために、1バンプあたり0.2〜0.3Nの圧力がかかる。上記樹脂を接着剤層に用いたFPC基板は、このような条件でボンディングを行うと、接着剤層の熱分解などが起こって配線が接着剤層中に大きく沈み込み、断線するなどの問題がおこる。また、上記樹脂中には不純物イオンが含まれるため、絶縁信頼性が低下する問題もあるので、COF用の材料としては不適當である。

[0006] 現在、COF用のFPC基板としては、接着剤を用いない「2層型」が広く用いられており、「2層型」には、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルム上に真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、メッキなどの方法で導電性金属層を形成させた「2層型メッキ」品、銅箔に樹脂をコーティングして耐熱性絶縁層を形成する「2層型キャスト」品がある。

[0007] 「2層型メッキ」品は基材である耐熱性絶縁フィルム上に直接銅などの金属層を形成するため、基材の種類や金属層の厚さを自由に変えることができるが、金属層との接着性が低いという問題がある。また、ピンホールなどができやすく、生産性が上がりにくいためにコストが高いという問題もある。「2層型キャスト」品は金属層との接着性は高いが、銅箔に耐熱性樹脂層を塗工して形成するため、銅箔が薄くなると乾燥・硬化時の体積収縮や熱収縮により銅箔に皺や波打ちが入るなど、品質上での問題があり、特に銅箔の厚さが12  $\mu$ m以下になると操作性がさらに悪くなり、生産性が低下する問題がある。

[0008] 近年、「3層型ラミネート」品において接着剤層にポリイミド系樹脂を用いたものが検討されている。「3層型ラミネート」品は市販の銅箔とポリイミドなどのフィルム基材を接着剤層を介して張り合わせて製造するので、コスト的に有利である。

[0009] これまでは剛直な構造を有するポリイミド樹脂をコア部とし、その表面に熱可塑性ポリイミド樹脂を積層した芳香族ポリイミドの多層フィルムに銅箔などの金属箔を加熱圧着して積層した「疑似2層品」と言われるFPC用基板が提案されている（例えば特許文献1、2参照）。これらFPC用基板は金属箔との高い接着力を有するが、いずれも両面銅張り品でしか用いられていない。片面銅張り品では、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成した状態で基板の反りが大きく出るという問題がある。また、両面銅張り品であっても、コア部のポリイミド樹脂層の両面に形成した熱可塑性ポリイミド樹脂層の膜厚に差があると、反りが発生する。

[0010] また、ポリイミドフィルム的一方の面に熱可塑性ポリイミド樹脂層を介してに金属層を積層し、その反対側のポリイミドフィルム面に耐熱性ポリイミド層を設けたFPC用基板が提案されている（例えば特許文献3、4参照）。これらの構成をとることにより銅層エッチング後の基板の反りを抑えることができるが、工程が増えるなど生産性において問題となる。

[0011] 特許文献1:特開平9-99518号公報(第2-7頁)  
特許文献2:特開2002-114848号公報(第6-8頁)  
特許文献3:特開平9-148695号公報(第2-7頁)  
特許文献4:特開2000-96010号公報(第3-7頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] かかる状況に鑑み、本発明の目的は、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムにおいて、反りの無い耐熱性樹脂積層フィルムを提供することであり、また、耐熱性絶縁フィルムと金属箔を耐熱性樹脂層を介して積層した金属層付き積層フィルムにおいて、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成した状態で、反りの無い金属層付き積層フィルム、及びこれを用いた信頼性の高い半導体装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] すなわち本発明は、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C)が

、 $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂積層フィルムであり、さらに該耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層した金属層付き積層フィルムを提供する。また、本発明は、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が2層以上の耐熱性樹脂層から構成されており、そのうちの少なくとも1層の耐熱性樹脂層の線膨張係数 $kA$  (ppm/°C)が、 $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)である請求項1記載の耐熱性樹脂積層フィルムを提供する。さらに、本発明は、上記本発明の耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層した金属層付き積層フィルムを提供する。さらに、本発明は、上記本発明の金属層付き積層フィルムを含む半導体装置を提供する。さらに、本発明は、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムの製造方法であって、金属箔に線膨張係数 $kA$  (ppm/°C)が $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層を含む、少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層する工程と、該金属箔／耐熱性樹脂層積層体と、必要により少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層した耐熱性絶縁フィルムとを張り合わせ、加熱圧着する工程とを有する金属層付き積層フィルムの製造方法を提供する。さらに、本発明は、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムの製造方法であって、耐熱性絶縁フィルムに線膨張係数 $kA$  (ppm/°C)が $k-10 \leq kA \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層を含む、少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層する工程と、該耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層積層体と、必要により少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層した金属箔とを張り合わせ、加熱圧着する工程とを有する金属層付き積層フィルムの製造方法を提供する。

### 発明の効果

- [0014] 本発明によれば、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムにおいて反りが無く、また、ポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムと金属箔を耐熱性樹脂層を介して積層した金属層付き積層フィルムにおいて、銅層をエッチングした状態、つまり配線パターンを形成してFPC基板と

したときに、反りの無いFPC基板を得ることができる。さらに、本発明の金属層付き積層フィルムを使用することにより、信頼性の高い半導体装置を提供できる。

### 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図である。  
[図2]本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図である。  
[図3]本発明のプリント回路用基板の一態様を示した概略図である。  
[図4]本発明で利用できるロールラミネーターの一態様を示した概略図である。  
[図5]本発明で利用できるロールラミネーターの他の態様を示した概略図である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明の耐熱性樹脂積層フィルムは、耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層したものであり、耐熱性樹脂層の線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にあるものである。また耐熱性樹脂層は2層以上であってもよく、その場合、線膨張係数が $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$ を満たす樹脂層が少なくとも1層あれば良い。本明細書において、線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層を、「耐熱性樹脂層A」と呼ぶことがある。
- [0017] 耐熱性樹脂層Aの線膨張係数をポリイミドフィルムなどの耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数に整合させることにより耐熱性樹脂積層フィルムの反りを抑制でき、耐熱性樹脂層Aの線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) は、 $k-10$ 以上、好ましくは $k-7$ 以上、さらに好ましくは $k-5$ 以上、また、 $k+20$ 以下、好ましくは $k+15$ 以下、さらに好ましくは $k+10$ 以下である ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)。線膨張係数 $k_A$ が $k-10$ 以下になると、耐熱性樹脂積層フィルムは耐熱性絶縁フィルムを凹にして反りが発生し、逆に、 $k+20$ 以上になると、耐熱性樹脂層Aを凹にして反りが発生する。
- [0018] また、FPC基板用の金属層付き積層フィルムとして用いる場合には寸法安定性が良いことが求められるため、耐熱性絶縁フィルムには線膨張係数の低いものが用いられ、その線膨張係数( $k$ )は $5-25$ ppm/°C、さらには $10-20$ ppm/°Cである。したがって、このときの耐熱性樹脂層Aの線膨張係数 $k_A$ は $5-30$ ppm/°C、好ましくは $8-25$ ppm/°C、さらに好ましくは $11-23$ ppm/°Cである。

[0019] 線膨張係数には熱膨張係数、湿度膨張係数などがあるが、本発明における線膨張係数は熱膨張係数である。線膨張係数は熱機械分析装置を用いた測定法(TMA法)で測定することができ、30℃から300℃、50℃から200℃、100℃から300℃など、あらゆる温度範囲での線膨張係数を測定することができる。

[0020] 本発明における線膨張係数は基準温度から測定温度までの平均線膨張係数であり、計算式(1)から算出されるものである。

$$\text{平均線膨張係数} = (1/L) \times [(L_t - L_0) / (T_t - T_0)] \quad (1)$$

ここで、 $T_0$ :基準温度、 $T_t$ :設定温度、 $L$ :サンプル長、 $L_0$ :基準温度でのサンプル長、 $L_t$ :設定温度でのサンプル長である。

[0021] また、本発明において基準温度は25〜35℃の室温であり、室温から100℃、または200℃、300℃などのそれぞれの温度範囲での耐熱性樹脂層Aの線膨張係数 $k_A$  (ppm/℃)が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にあることが好ましい。耐熱性樹脂積層フィルム、該耐熱性樹脂積層フィルムを用いた金属層付き積層フィルムの製造工程、または該金属層付き積層フィルムの使用条件で300℃前後の温度がかかることがあるので、室温から300℃の温度範囲での線膨張係数 $k_A$ が上記範囲にあることが特に好ましい。

[0022] 本発明において使用される耐熱性樹脂層Aには、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂などを用いることができ、上記樹脂を単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いても良い。耐熱性、絶縁信頼性、接着性の点から、ポリイミド系樹脂が好ましく用いられる。

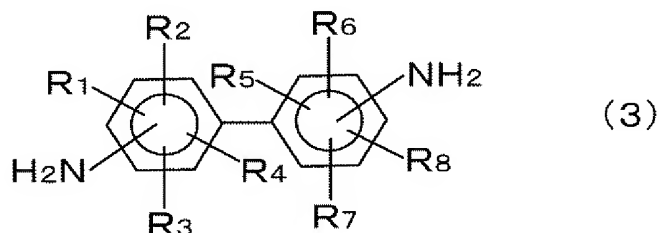
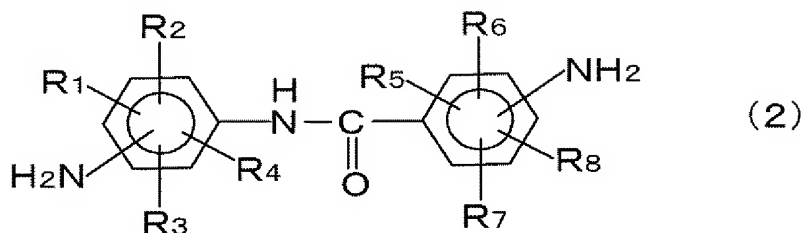
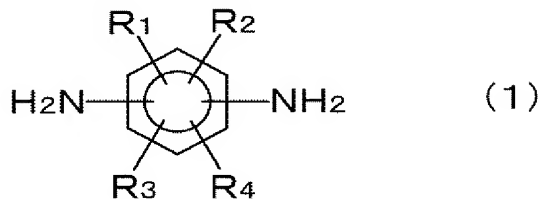
[0023] ポリイミド系樹脂とは、その前駆体であるポリアミド酸またはそのエステル化合物を加熱あるいは適当な触媒により、イミド環や、その他の環状構造を形成した高分子樹脂である。

[0024] 耐熱性樹脂層Aに用いるポリイミド系樹脂には、ジアミン成分に一般式(1)〜(3)で表される構造を有する芳香族ジアミンを全ジアミン成分中の40モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上含有する。上記芳香族ジアミンの含有量が40モル%未満だと、線膨張係数が大きくなり、耐熱性樹脂積層フィルムな



どにおいて反りが発生する。

[0025] [化1]



[0026] (式中 $R^1$ — $R^8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、炭素数1〜30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

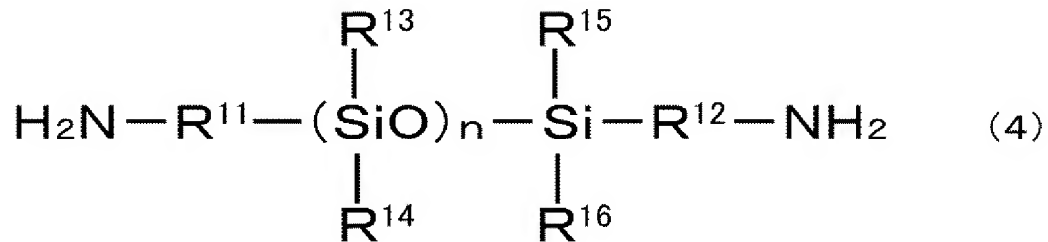
[0027] 上記芳香族ジアミンの具体例としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 6-ジアミノ安息香酸、2-メトキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2-クロロ-1, 4-フェニレンジアミン、2-ニトロ-1, 4-フェニレンジアミン、2-シアノ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノスルフォニックアシッド、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジアミノベンズアニリド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3-メトキシ-4, 4'-ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジ

メキシベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジンなどが挙げられる。

[0028] また、2, 4-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジンなどの単環式芳香族複素環系ジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレンなどの多環式芳香族系ジアミンなどを用いることもできる。上記ジアミンの中では、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 2'-ジメチルベンジジンが好ましく用いられる。

[0029] 本発明においては、上記ジアミンと併用して一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンを用いることにより、得られるポリイミド系樹脂の吸水率を低くすることができる。ただし、シロキサン系ジアミンを添加すると線膨張係数が急激に大きくなるので、その添加量は全ジアミン成分に対して0.1〜10モル%、好ましくは0.5〜8モル%、さらに好ましくは1〜6モル%である。

[0030] [化2]



[0031] (ただし、一般式(4)のnは1〜30の整数を示す。また、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキレン基またはフェニレン基を示す。R<sup>13</sup>〜R<sup>16</sup>は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

[0032] またこのとき耐熱性樹脂層Aの吸水率は1.5%以下、好ましくは1.3%以下、さらに好ましくは1.2%以下である。吸水率が1.5%以上になると、湿度膨張により反りが発生したり、または絶縁信頼性が低下する。

[0033] 一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンは長鎖のものをを用いると反応性が悪くなるため、ポリマーの重合度が低くなり、耐熱性などが悪くなるので好ましくない。一般式(4)中のnの数は1〜30、好ましくは1〜15、さらに好ましくは1〜5の範囲である。

[0034] 一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3

ービス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサンなどが挙げられる。上記シロキサン系ジアミンは単独でも良く、2種以上を混合して使用しても良い。

[0035] また、本発明においては、脂肪族ジアミン、環状炭化水素を含む脂環式ジアミン、上記以外の芳香族ジアミンなどを併用して用いることができ、その具体例としては、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、3,3'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、p-アミノベンジルアミン、m-アミノベンジルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフ

フェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-アミノフェニル)フルオレンなどが挙げられる。

[0036] 耐熱性樹脂層Aに用いるポリイミド系樹脂には、テトラカルボン酸成分にピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸成分中の40モル%以上、好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上含有する。これらは単独あるいは2種以上を混合して、用いることができる。上記テトラカルボン酸成分の中でも、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0037] その他、併用できるテトラカルボン酸成分としては、環状炭化水素を持つ脂環式テトラカルボン酸二無水物、上記以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物などがあり、その具体例としては、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノン

テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物などが挙げられる。

- [0038] 本発明で用いるポリイミド系樹脂の分子量の調節は、テトラカルボン酸成分及びジアミン成分を等モルにする、または、いずれかを過剰にすることにより行うことができる。テトラカルボン酸成分またはジアミン成分のどちらかを過剰とし、ポリマー鎖末端を酸成分またはアミン成分などの末端封止剤で封止することもできる。酸成分の末端封止剤としてはジカルボン酸またはその無水物が好ましく用いられ、アミン成分の末端封止剤としてはモノアミンが好ましく用いられる。このとき、酸成分またはアミン成分の末端封止剤を含めたテトラカルボン酸成分の酸当量とジアミン成分のアミン当量を等モルにすることが好ましい。
- [0039] テトラカルボン酸成分を過剰あるいはジアミン成分を過剰になるようにモル比を調整した場合は、安息香酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、アニリンなどのジカルボン酸またはその無水物、モノアミンを末端封止剤として添加しても良い。
- [0040] 本発明において、ポリイミド系樹脂のテトラカルボン酸成分／ジアミン成分のモル比は、通常100／100とするが、樹脂溶液の粘度が高くなりすぎる場合は100／100～95、あるいは100～95／100の範囲でテトラカルボン酸成分／ジアミン成分のモルバランスを崩して調整し、樹脂溶液の粘度が塗工性などに問題の出ない範囲に入るようにするのが好ましい。ただし、モルバランスを崩していくと、樹脂の分子量が低下して硬化後の膜の強度が低くなり、金属層、耐熱性絶縁フィルムとの接着力も弱くなる傾向にあるので、接着力が弱くならない範囲でモル比を調整するのが好ましい。
- [0041] 本発明において、ポリイミド系樹脂の前駆体の一つであるポリアミド酸は公知の方法によって合成される。例えば、テトラカルボン酸成分とジアミン成分を選択的に組み合わせ、上記所定のモル比で、溶媒中で0～80℃で反応させることにより合成することができる。このときポリマー鎖末端を封止するためのモノアミン、ジカルボン酸またはその無水物は、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンと同時に仕込んで反応させても

良く、また、テトラカルボン酸二無水物、ジアミンを反応させ、重合した後に添加して反応させても良い。

[0042] ポリアミド酸合成の溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、また、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン系極性溶媒、他には、メチルセロソルブ、メチルセルソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセルソルブアセテート、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、乳酸エチルなどを挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。ポリアミド酸の濃度としては、通常5〜60重量%が好ましく、さらに好ましくは10〜40重量%である。

[0043] 本発明において、耐熱性樹脂層Aに使用する樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の樹脂や充填材を添加することができる。その他の樹脂としては、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂などの耐熱性高分子樹脂が挙げられる。充填材としては、有機あるいは無機からなる微粒子、フィラーなどが挙げられる。微粒子、フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、石英粉、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが挙げられる。通常、これらの耐熱性高分子樹脂や充填材の含量の合計は、耐熱性樹脂層A全体の重量に対して60%以下、好ましくは20%以下、最も好ましくは0%である。

[0044] 耐熱性樹脂層Aのガラス転移温度は250〜400℃、好ましくは260〜380℃、さらに好ましくは280〜350℃である。線膨張係数はガラス転移温度を超えると変化量が大きくなるため、ガラス転移温度が250℃以下だと、室温から300℃での線膨張係数が大きくなりすぎてしまう。また、ガラス転移温度が400℃以上になると接着性が悪くなる。

[0045] 本発明における耐熱性樹脂層Aのガラス転移温度の測定も種々の測定方法を用

いることができる。例えば、示差走査熱量分析装置を用いた測定法(DSC法)、熱機械的分析装置を用いた測定法(TMA法)、動的熱機械測定装置を用いた動的粘弾性測定法(DMA法)が挙げられる。DMA法では、 $\tan \delta$  の極大値がガラス転移温度として表される。

[0046] 耐熱性樹脂層Aの厚さは特に限定されないが、通常0.2〜12  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5〜10  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1〜7  $\mu\text{m}$ である。

[0047] 本発明で用いる耐熱性絶縁フィルムは耐熱性高分子が使用され、例えば、芳香族ポリイミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、芳香族ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、芳香族ポリエステル系樹脂などであり、具体的な製品としては、東レ・デュポン(株)製“カプトン”、宇部興産(株)製“ユーピレックス”、鐘淵化学工業(株)製“アピカル”、東レ(株)製“ミクトロン”、(株)クラレ製“ベクスター”などが挙げられる。これらの中でも、芳香族ポリイミド系樹脂が特に好ましく用いられる。なお、耐熱性絶縁フィルムのガラス転移温度は、特に限定されないが、通常、300℃以上、好ましくは400℃以上である。500℃以下に明瞭なガラス転移点を有しないものがより好ましい。

[0048] 耐熱性絶縁フィルムの厚みは特に限定されないが、好ましくは3〜150  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5〜75  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは10〜50  $\mu\text{m}$ である。3  $\mu\text{m}$ を下回ると支持体としての強度が不足することがある。一方、150  $\mu\text{m}$ を上回ると柔軟性が低下し、折り曲げが困難となる場合があるからである。

[0049] 本発明に使用する耐熱性絶縁フィルムの片面あるいは両面は、目的に応じて接着性改良処理が施されていることが好ましい。

[0050] 接着性改良処理としては、サンドブラストや水などにガラスビーズなどの微粒子を分散させた液を高速でフィルムに噴射するウエットブラストなどで物理的にフィルムの表面に凹凸を形成する処理、過マンガン酸溶液またはアルカリ溶液などで化学的にフィルム表面に凹凸を形成する処理、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理がある。本発明においては、常圧プラズマ処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理などの放電処理を施すことで接着性改良処理を行うことが好ましい。

- [0051] 常圧プラズマ処理とは、Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空気、水蒸気などの雰囲気中で放電処理する方法をいう。処理の条件は、処理装置、処理ガスの種類、流量、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。
- [0052] 低温プラズマ処理は、減圧下で行なうことができ、その方法としては、特に限定されないが、例えば、ドラム状電極と複数の棒状電極からなる対極電極を有する内部電極型の放電処理装置内に被処理基材をセットし、処理ガスを1〜1000Pa、好ましくは5〜100Paに調整した状態で電極間に直流あるいは交流の高電圧を印加して放電を行い、前記処理ガスのプラズマを発生させ、該プラズマに基材表面をさらして処理する方法などが好ましく使用される。低温プラズマ処理の条件としては、処理装置、処理ガスの種類、圧力、電源の周波数などによって異なるが、適宜最適条件を選択することができる。処理ガスの種類としては、例えば、Ar、N<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CO、空気、水蒸気、O<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>などを単独であるいは混合して用いることができる。
- [0053] コロナ放電処理も使用できるが、コロナ放電処理を使用する場合は、低温プラズマ処理と比較して接着性向上の効果が小さいことがあるので、積層する耐熱性樹脂層が接着しやすいものを選択することが好ましい。
- [0054] 本発明の耐熱性樹脂積層フィルムは、その耐熱性樹脂層側に金属箔を張り合わせたFPC基板(フレキシブルプリント配線板)用の金属層付き積層フィルムとして用いられる。FPC基板用に用いられた場合、該耐熱性樹脂積層フィルムに金属箔を張り合わせて金属層付き積層フィルムを製造する工程や、ICチップなどのボンディング工程などにおいて、300℃前後の温度がかかることがあるので、室温(20〜35℃)から300℃の温度範囲での線膨張係数が重要である。
- [0055] 金属層は金属箔のラミネート、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、無電解メッキ、電解メッキなどの方法を単独あるいは2種以上を組み合わせ形成することができる。本発明においては、生産性、コスト面から、耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を張り合わせて、加熱圧着することにより金属層を形成し、金属層付き積層フィルムを製造するラミネート法が最も好ましい。
- [0056] 本発明に用いられる金属層は銅箔、アルミ箔、SUS箔など金属箔から形成されるもので、通常銅箔が用いられる。銅箔には電解銅箔と圧延銅箔があり、どちらでも用い



ることができる。

- [0057] 銅箔などの金属箔は樹脂等との接着性を向上させるために、接着面側を粗化处理することがある。銅箔の両面は一般的にそれぞれS面、M面と言い分けられ、樹脂等を接着する場合、通常M面側と接着させる。したがって、粗化处理は通常M面側に施されることが多い。銅箔の両面に樹脂等を接着させる場合は、S面、M面両方とも粗化处理することもある。粗化处理とは、例えば銅箔の場合、電解メッキで製膜した原箔の片面または両面に1〜5  $\mu\text{m}$ の銅の微細粒子を電着等で析出させて表面に凹凸を形成する工程である。
- [0058] FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔表面の凹凸はS面はもちろんのこと、M面もできるだけ小さい方が好ましく、銅箔表面を粗化处理していない両面平滑面の銅箔がより好ましい。銅箔表面の粗さは、S面でRa(中心線平均粗さ)が0.5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.4  $\mu\text{m}$ 以下であり、Rz(十点平均粗さ)が2.0  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1.8  $\mu\text{m}$ 以下である。また、M面でRaが0.7  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.4  $\mu\text{m}$ 以下であり、Rzが3.0  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは2.0  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは1.8  $\mu\text{m}$ 以下である。
- [0059] 銅箔の膜厚は1〜150  $\mu\text{m}$ の範囲のもので、用途にあわせて適宜用いることができるが、FPCの配線パターンが微細化されていくに伴い、銅箔の膜厚もより薄い方が好ましい。しかし、銅箔が薄くなると単体で取り扱うのが困難になり、3  $\mu\text{m}$ や5  $\mu\text{m}$ 厚の銅箔は20〜50  $\mu\text{m}$ 程度厚みの樹脂または金属箔などの支持体(キャリア)に付着したキャリア付き銅箔として取り扱われ、樹脂等に加熱圧着した後で支持体を剥離して用いられる。本発明での銅箔の厚みとしては、20  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは15  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下である。また、1  $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは3  $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以上である。
- [0060] 銅箔は変色防止等のために表面が防錆処理されていても良い。防錆処理は一般的にニッケル、亜鉛、クロム化合物などの薄膜層を銅箔表面に積層することにより施される。また、樹脂等との接着性改良のために、さらに銅箔表面がシランカップリング処理してあっても良い。
- [0061] 本発明の金属層付き積層フィルムは、金属層片面品あるいは両面品はもとより、耐

熱性樹脂層の層構成など種々の構成をとることができ、さらにそれら構成により種々の製造方法をとることができる。

- [0062] 本発明における反りの評価は、銅箔などの金属箔を積層後、金属層層を全面エッチングした耐熱性樹脂積層フィルムの状態で測定を行う。また、耐熱性絶縁フィルムに耐熱性樹脂層を積層し、適宜熱処理等を行った後で測定しても良い。サンプル作成において熱処理等を行った場合は、20〜30℃の室温、50〜60%RHの湿度の条件下で24時間以上放置してから測定することが好ましい。サンプルは50mm×50mm□など任意の大きさにカットして平らな板の上に静置し、4角の反り高さを測定し、その平均値を反りの値とした。
- [0063] 50mm×50mm□のサンプル形状の場合、反り高さが20mm以上になるとサンプルが筒状に丸まってくるため、正確に反り高さを測定することができなくなる。また、反り高さは4mm以下、好ましくは3mm以下、さらに好ましくは1mm以下である。
- [0064] 本発明の金属層付き積層フィルムの第1の態様を図1に示す。図1(a)は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図1(b)は両面金属層付き積層フィルムの態様であり、耐熱性絶縁フィルム2、耐熱性樹脂層3、金属箔1が形成された積層体である。その製造方法は例えば、耐熱性樹脂フィルム2または金属箔1に、線膨張係数 $k_A$  (ppm/℃)が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層3を形成する。次いで得られた耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層の積層体に金属箔を耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着する。あるいは金属箔／耐熱性樹脂層の積層体に耐熱性絶縁フィルムを耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。
- [0065] 図1のような金属層付き積層フィルムの製造方法においては、耐熱性絶縁フィルム2に耐熱性樹脂層3を積層した積層体の耐熱性樹脂層3と金属箔1、または金属箔1に耐熱性樹脂層3を積層した積層体の耐熱性樹脂層3と耐熱性絶縁フィルム2を向かい合わせて加熱圧着することになるので、加熱圧着する際に300℃以上、好ましくは350℃以上、さらに好ましくは380℃以上の高温が必要になる。また、このような高温で加熱圧着しても、接着後の接着力は比較的小さい。

[0066] 本発明の金属層付き積層フィルムの第2の態様を図2に示す。図2(a)は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図2(b)は両面金属層付き積層フィルムの態様であり、耐熱性樹脂層が2層以上の多層構成となっており、そのうちの少なくとも1層が線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層Aである。耐熱性樹脂層Aが金属層に接するように積層された金属層付き積層フィルムが、金属層エッチング後の反りが出にくく、最も好ましい形態である。また、金属層と耐熱性樹脂層Aの間に、接着性を改良するなどの目的で耐熱性樹脂層Aとは異なる組成、物性の耐熱性樹脂層を、反りが出ない範囲の膜厚で設けても良い。金属層と耐熱性樹脂層Aの間に設けられる耐熱性樹脂層の膜厚は $0.001 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。この耐熱性樹脂層を構成する樹脂としては、後述する耐熱性樹脂層Bに採用される樹脂と同様な樹脂を採用することができる。

[0067] 図2に示した金属層付き積層フィルムの製造方法は、例えば以下の方法が挙げられる。耐熱性絶縁フィルム2または金属箔1に、耐熱性樹脂層A3を少なくとも1層含む多層の耐熱性樹脂層4を順次積層する。次いで得られた耐熱性絶縁フィルム2／耐熱性樹脂層4の積層体に、金属箔1を積層体の耐熱性樹脂層4に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着する。あるいは金属箔1／耐熱性樹脂層4の積層体に、耐熱性絶縁フィルム2を積層体の耐熱性樹脂層に向かい合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。また、耐熱性絶縁フィルム2および金属箔1に、1層以上の耐熱性樹脂層をそれぞれ形成し、得られた耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層の積層体および金属箔／耐熱性樹脂層の積層体のそれぞれの耐熱性樹脂層を向き合うように張り合わせ、加熱圧着することにより金属層付き積層フィルムを得る。このとき耐熱性樹脂層Aは金属箔側に積層されていることが好ましい。

[0068] 本発明の金属層付き積層フィルムの第3の態様を図3に示す。図3(a)は片面金属層付き積層フィルムの態様であり、図3(b)は両面金属層付き積層フィルムの態様である。図3に示された金属層付き積層フィルムは図2に示した態様において特に好ましいものを示した。金属層側に線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$

:耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数)の範囲にある耐熱性樹脂層A、耐熱性絶縁フィルム側に耐熱性樹脂層Aよりもガラス転移温度が低い耐熱性樹脂層(これを耐熱性樹脂層Bとする)を積層したものである。

[0069] 第3の態様の金属層付き積層フィルムの製造方法は、第2の態様の金属層付き積層フィルムと同様の製造方法をとることができる。特に好ましい製造方法は、金属箔1に耐熱性樹脂層A3、耐熱性絶縁フィルム2に耐熱性樹脂層B5をそれぞれ積層して、金属箔／耐熱性樹脂層A3の積層体、耐熱性絶縁フィルム2／耐熱性樹脂層B5の積層体を形成し、耐熱性樹脂層A3と耐熱性樹脂層B5が向かい合うように張り合わせ、加熱圧着して金属層付き積層フィルムを得る工程を含む製造方法である。この金属層付き積層フィルムは金属層エッチング後の反りが無いうえに、接着力も高く、また、比較的低い温度で加熱圧着することができ、生産性においても有利である。

[0070] 耐熱性樹脂層B(上記線膨張係数の範囲を満足する耐熱性樹脂層A以外の1又は2以上の耐熱性樹脂層)の線膨張係数は、上記した耐熱性樹脂層Aの線膨張係数の範囲に入る必要がなく、通常、30ppm/°C〜500ppm/°C程度、好ましくは、40ppm/°C〜200ppm/°C程度である。本願発明者らは、上記した耐熱性樹脂層Aが少なくとも1層存在すれば、線膨張係数がより大きな少なくとも1層の耐熱性樹脂層Bが存在していても、積層フィルム及び金属層付き積層フィルムの反りを満足できる程度に抑制することが可能であることを初めて知見したものである。このため、接着性のより良好な樹脂を耐熱性樹脂層Bを構成するために採用することができ、それによって積層フィルム及び金属層付き積層フィルムの接着性をより高めることができる。

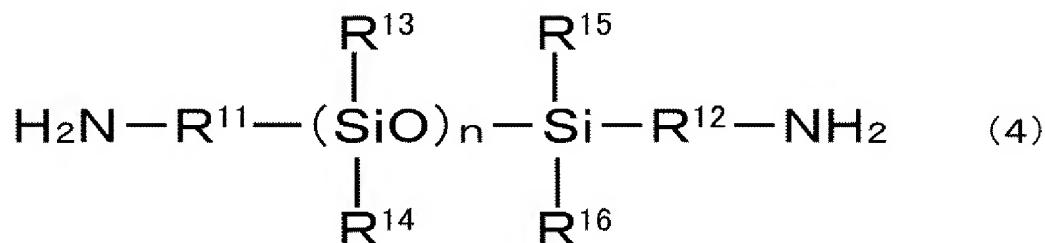
[0071] 本発明において使用される耐熱性樹脂層Bには熱可塑性樹脂および／または熱硬化性樹脂を用いることができ、アクリル系樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂などが挙げられ、上記樹脂を単独で用いてもよく、また、2種以上を混合して用いても良い。耐熱性、絶縁信頼性、接着性の点から、ポリイミド系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。また、これらの樹脂に有機あるいは無機からなる微粒子、フ

イラーなどの充填剤を添加しても良い。微粒子、フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、石英粉、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸バリウム、マイカ、タルクなどが挙げられる。

[0072] 本発明の耐熱性樹脂層Bがポリイミド系樹脂の場合、耐熱性樹脂層Bのガラス転移温度は120〜280℃、好ましくは150〜250℃、さらに好ましくは170〜220℃である。ガラス転移温度が120℃より低くなると、接着力は良いが耐湿熱性が悪くなり、280℃より高くなると、接着性が悪くなる。

[0073] 本発明の耐熱性樹脂層Bに用いるポリイミド系樹脂としては、上記ガラス転移温度に入るようにすれば各種ジアミン、テトラカルボン酸二無水物を用いることができる。ジアミン成分としては、一般式(4)で表されるシロキサン系ジアミンを用いることにより、得られるポリイミド系樹脂のガラス転移温度の調整が容易となり、さらに吸水率を低くすることができ、接着力も高くなるので好ましい。その添加量は全ジアミン成分に対して5〜95モル%、好ましくは10〜80モル%、さらに好ましくは15〜60モル%である。

[0074] [化3]



[0075] (ただし、一般式(4)のnは1〜30の整数を示す。また、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキレン基またはフェニレン基を示す。R<sup>13</sup>〜R<sup>16</sup>は、それぞれ同一または異なっていてよく、低級アルキル基、フェニル基またはフェノキシ基を示す。)

[0076] 本発明の耐熱性樹脂層Bがエポキシ系化合物を含む熱硬化性樹脂の場合、耐熱性樹脂層Bのガラス転移温度は50〜250℃、好ましくは80〜220℃、さらに好ましくは100〜200℃である。ガラス転移温度が50℃より低くなると、耐熱性、耐湿熱性が悪くなり、250℃より高くなると、接着性が悪くなる。

- [0077] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ系化合物、シアネート系化合物、ベンズオキサゾール系化合物、ビスマレイミド系化合物、アセチレン基を有する化合物などの不飽和系化合物などからなる樹脂があるが、本発明においては、エポキシ系化合物からなる樹脂が好ましい。
- [0078] 本発明の耐熱性樹脂層Bに用いるエポキシ系化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、チオジフェノール、フェノール、ナフトール類のキシリレン結合によるアラルキル樹脂のエポキシ化合物、フェノールージシクロペンタジエン樹脂のエポキシ化合物、環式脂肪族エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエステル型エポキシ化合物、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロロヒドリンの反応によって得られるグリシジルアミン型エポキシ化合物、臭素化エポキシ化合物、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチルカプロラクトン変性3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン変性、4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどのシクロヘキセンオキサイドを有するエポキシ化合物等を使用することができる。さらにグリシジル基を有するオルガノポリシロキサンや上述のエポキシ化合物とカルボキシル基含有オルガノシロキサンとを反応させて得られるシリコン変性エポキシ化合物を使用することができるが、本発明はこれらに限定されない。また、これらのエポキシ化合物またはシリコン変性エポキシ化合物の少なくとも1種類以上を組み合わせ使用しても良い。
- [0079] 上記エポキシ系化合物の硬化剤としては特に限定されず、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、メタキシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等のポリアミン類、ダイマー酸ポリアミド等のポリアミド、無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸等の酸無水物、3-ヒアミノフェノール、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、3-ヒ

ドロキシ安息香酸、3-シアノフェノール、2, 3-ジアミノフェノール、2-アミノ-3-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシフェニルアセトアミド、3-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸および3-フェノールスルホン酸、フェノールノボラック、フェノールアラルキル、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリメルカプタン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の第3級アミン類、3フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等のルイス酸錯体が挙げられる。これらの中でもフェノール樹脂が好ましく用いられる。

[0080] 耐熱性樹脂層Bには、さらに80〜200℃の温度範囲で可塑性を有する熱可塑性樹脂を添加しても良い。このような樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン共重合樹脂等のポリオレフィン、ポリスチレン、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート樹脂、ポリオキシベンゾイル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテルなどがあり、なかでも高温時の劣化性、電気特性が良いことから、ポリアミド系樹脂が好ましく用いられる。ポリアミド系樹脂は公知の種々のものが使用できる。特に低吸水性の炭素数が36であるジカルボン酸(いわゆるダイマー酸)を必須成分として含むものが好適である。ダイマー酸を含むポリアミド樹脂は、常法によるダイマー酸とジアミンの重縮合により得られるが、この際にダイマー酸以外のアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸を共重合成分として含有しても良い。ジアミンはエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン等の公知のものが使用でき、吸湿性、溶解性の点から2種以上の混合でも良い。このような熱可塑性樹脂の含量は、特に限定されないが、耐熱性樹脂層Bの重量に対して通常70%以下、好ましくは20%以下である。

[0081] 耐熱性樹脂層Bを構成する熱硬化性樹脂には硬化促進剤を添加しても良い。硬化促進剤としては、芳香族ポリアミン、三フッ化ホウ素トリエチルアミン錯体等の三フッ化ホウ素のアミン錯体、2-アルキル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-アルキルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の有機酸、ジシアンジアミド、トリフェニルフォスフィン等の公知のものが使用できる。このような硬化促進剤の含量は、特に限定されないが、耐熱性樹脂層Bの重量に対して通常5%

以下、好ましくは1%以下である。

- [0082] 上記化合物を溶解混合する際に用いる溶媒としては、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ベンジルアルコール、イソホロン、メキシメチルブタノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルおよびそのアセテート、N-メチル-2-ピロリドンなどや、これらのうち1種以上を含有する溶媒が用いられる。
- [0083] 耐熱性樹脂層Aの膜厚(耐熱性樹脂層Aが複数層存在する場合にはその合計の膜厚)は耐熱性樹脂層B(耐熱性樹脂層Bが複数層存在する場合にはその合計の膜厚)の膜厚の2倍以上、好ましくは2.5倍以上、さらに好ましくは3倍以上である。耐熱性樹脂層Aの膜厚が耐熱性樹脂層Bの膜厚の2倍以下になると、金属層エッチング後の反りが大きくなることがある。
- [0084] 本発明における加熱圧着は、熱プレス、加熱ロールラミネーター等を用いて行うことができる。加熱ロールラミネーターは長尺状のフィルム、金属箔を連続で加熱圧着できるので、生産性の点から好ましく用いることができる。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着は、図4に示すように1対以上の加熱ロール6、7に金属箔8、耐熱性樹脂層を積層したフィルム9を加熱ロール部分に通して加熱圧着する。ここで、図4(a)は片面金属層付き積層フィルム、図4(b)は両面金属層付き積層フィルム、それぞれの加熱ロールラミネーターを用いての加熱圧着方法である。図4(及び後述する図5)中の参照番号10は、製品巻取りロールである。
- [0085] 加熱ロールラミネーターのロールは金属ローラー金属ロール、金属ローラーゴムロール、ゴムローラーゴムロールなど種々の組み合わせで 사용할 ことができる。通常、片面銅層付き積層フィルムの場合は金属ローラーゴムロールの組み合わせが用いられ、金属ロール側に銅箔、ゴムロール側に耐熱性絶縁フィルムが接するように加熱圧着される。ただし、ロール温度が200℃以上では金属ローラー金属ロールの組み合わせが好ましい。また、両面銅層付き積層フィルムの場合は金属ローラー金属ロールの組み合わせが用いられる。



- [0086] 加熱ロールラミネーターのロール温度、ロールニップ圧、搬送速度などの条件は、用いる耐熱性樹脂層の種類、組成、製造方法等により適宜選択されるものである。一般的にロール温度は50〜500℃、好ましくは100〜450℃の範囲で設定される。ロールの加熱は片方のロールのみが加熱できるものでも良いが、両ロールとも加熱できるものが好ましい。より好ましくは両ロールとも加熱できるもので、それぞれ独立して温度制御できるものである。加熱ロールラミネーターのロールニップ圧は、線圧で一般的に0.5〜200N/mm、好ましくは2〜150N/mmの範囲で設定される。搬送速度は一般的に0.1〜50m/分、好ましくは0.4〜30m/分の範囲で設定される。
- [0087] ロール温度を300℃以上にしてラミネートする場合は、銅箔などの金属箔が酸化するのを防止するために、窒素雰囲気中または真空中で行っても良い。また、図5に示すように、ポリイミドフィルムなどの耐熱性樹脂フィルム、SUS、アルミなどの金属箔を保護フィルム11として加熱ロール表面と金属箔8または耐熱性樹脂層を積層したフィルム9の間に介在させて加熱圧着しても良い。ここで、図5(a)は片面金属層付き積層フィルム、図5(b)は両面金属層付き積層フィルム、それぞれの加熱ロールラミネーターを用いての加熱圧着方法である。なお、図5中、参照番号11は保護フィルムの巻き出しロール、12は保護フィルムの巻き取りロールである。
- [0088] 図1に示す金属層付き積層フィルムの製造方法について、以下に具体例を挙げて説明する。
- [0089] 線膨張係数 $k_A$  (ppm/℃) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にあるポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂溶液を、耐熱性絶縁フィルム(例えばポリイミドフィルム)の少なくとも片面に、硬化後の膜厚が0.2〜12  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5〜10  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1〜7  $\mu\text{m}$  になるように塗工する。塗工方法としては、バーコーター、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースコーター、ドクターブレードフロートコーター、グラビアコーターなどが挙げられる。
- [0090] 上記のようにポリイミドフィルム上に塗工した溶液の溶媒を60〜200℃程度の温度で連続的または断続的に1〜60分間で加熱除去する。続いて、200〜400℃、好ましくは240〜350℃、さらに好ましくは260〜320℃の温度範囲で、1〜48時間熱処

理を行い、耐熱性樹脂層のポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換し、ポリイミドフィルム／ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層の積層物を形成する。本発明における熱処理は、上記の範囲の目標温度まで段階的に上げて良い。

- [0091] 得られたポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層の積層物の耐熱性樹脂層側に銅箔を向かい合うように張り合わせ、加熱ロールラミネーターで加熱圧着する。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着は、厚みが20～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは30～200  $\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを保護フィルムとして、図5(片面金属層付き積層フィルムの場合は図5(a)、両面金属層付き積層フィルムの場合は図5(b))に示したように、銅箔とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Aの積層体物を保護フィルムの間に挟み込む。このときの加熱ロールの温度は、例えば図1に示した構造では300～500℃、好ましくは350～450℃、さらに好ましくは380～420℃である。また、ロールニップ圧は、線圧で2～150N/mm、好ましくは5～100N/mm、さらに好ましくは10～80N/mmである。
- [0092] 本発明においては、得られた銅層付き積層フィルムをさらに熱処理しても良く、このときの熱処理方法は、銅層付き積層フィルムをロール巻きにしてのバッチ方式処理、ロールtoロール方式での連続処理、カットシートでの枚葉処理のいずれを用いても良い。熱処理は200～400℃、好ましくは240～350℃、さらに好ましくは260～320℃の温度範囲で、1～48時間熱処理を行い、目標温度まで段階的に上げて良い。また、銅層の酸化を防止するために真空中または窒素雰囲気中で処理することが好ましい。
- [0093] 図3に示す金属層付き積層フィルムの製造方法について、以下に具体例を挙げて説明する。
- [0094] 上記と同様の塗布し、塗布した溶液の溶媒を加熱除去して乾燥する。続いて、熱処理を行い、耐熱性樹脂層のポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換し、銅箔／ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層の積層体を形成する。条件等は上記の製造方法と同様である。このとき、上記の範囲の目標温度まで段階的に上げて良い。また、銅箔の酸化防止から真空中または窒素雰囲気中で熱処理を行うのが好ましい。
- [0095] 次に、ガラス転移温度が上記耐熱性樹脂層Aよりも低いポリイミド系樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂溶液を、ポリイミドフィルムの少なくとも片面に硬化後の膜厚が

0.01〜5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1〜4  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.5〜3  $\mu\text{m}$ になるように塗工、乾燥、熱処理してポリイミドフィルム／ポリイミド系樹脂からなる耐熱性樹脂層Bの積層体を形成した。塗工、乾燥、熱処理方法については上記と同様である。

- [0096] 各々の積層体の耐熱性樹脂層Aと耐熱性樹脂層Bが向かい合うように張り合わせ、加熱圧着し、銅層付き積層フィルムが得られる。加熱ロールラミネーターによる加熱圧着において、このときの加熱ロールの温度は、例えば図3に示した構造では200〜400℃、好ましくは250〜380℃、さらに好ましくは280〜350℃である。また、ロールニップ圧は、線圧で2〜100N/mm、好ましくは5〜80N/mm、さらに好ましくは10〜60N/mmである。
- [0097] 加熱ロールの温度が300℃以下の場合、図5に示した様な保護フィルムを介して加熱圧着する必要はなく、図4に示したような方法で加熱圧着することができる。また、加熱圧着後、得られた銅層付き積層フィルムをさらに熱処理しても良く、熱処理方法は上記と同様である。
- [0098] 上記製造方法において、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bをポリイミド樹脂に変換せず、ポリアミド酸樹脂の状態で張り合わせて加熱圧着し、続いて得られた銅層付き積層フィルムを熱処理して耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bのポリアミド酸樹脂をポリイミド樹脂に変換する製造方法が好ましい。
- [0099] この製造方法は、ポリアミド酸の状態で加熱圧着するので、加熱圧着時の温度をさらに低くすることができ、加熱ロールラミネーターの加熱ロールの温度は100〜260℃、好ましくは140〜240℃、さらに好ましくは160〜220℃である。
- [0100] 本発明の金属層付き積層フィルムを用いて、金属層に配線パターンを形成することによりフレキシブルプリント回路基板(FPC)を製造することができる。配線パターンのピッチは特に限定されないが、好ましくは10〜150  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは15〜100  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは20〜80  $\mu\text{m}$ の範囲である。
- [0101] 半導体チップ(IC)を実装して半導体装置を作成する方法の一例として、フリップチップ技術を用いたCOF方式による作成例を説明する。
- [0102] 本発明の金属層付き積層フィルムを目的の幅にスリットする。次に金属層上にフォトレジスト膜を塗布し、マスク露光で配線パターンを形成した後、金属層をウェットエ

ツチング処理し、残ったフォトリジスト膜を除去して金属配線パターンを形成した。形成した金属配線パターン上に錫または金を0.2〜0.8  $\mu\text{m}$ メッキした後、配線パターン上にソルダーレジストを塗布してCOFテープが得られる。

[0103] 上記方法で得られたCOFテープのインナーリードに金バンプを形成したICをフリップチップ実装で接合し、樹脂で封止することにより本発明の半導体装置を得ることができる。

[0104] ICの実装方法としては、配線とICのバンプをギャングボンディングする金属接合方式、ワイヤーボンドでICの接合部とCOFテープのインナーリードを接合するワイヤーボンディング方式、接着剤層中に導電性フィラーを含有させた接着フィルムを介在させて接合するACF方式、非導電性接着剤を用いて接合するNCP方式がある。ACF、NCP方式は比較的低温で接合することができるが、接続信頼性等の点から金属接合方式、特に金-錫共晶による接合方式が一般的に広く用いられている。

[0105] 金-錫共晶による接合は、IC側のバンプと配線側の配線の高さばらつきを吸収するために、1バンプあたり20〜30gの荷重をかける。また、金と錫が共晶を形成し、信頼性高く接合するためには280℃以上の温度が必要であるので、一般的に接合面の温度が300〜400℃になるように設定される。

## 実施例

[0106] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。反り、ガラス転移温度、吸水率の測定方法について述べる。

[0107] (1)反りの評価

銅箔を積層後、銅層を塩化第2鉄溶液で全面エッチングした。サンプルを50mm×50mmにカットした後、25℃50%RHの条件下で24時間放置後、平らな板の上に静置し、4角の反り高さを測定し、その平均値を反りの値とした。

[0108] (2)接着力(常態)の測定

銅層付き積層フィルムを塩化第2鉄溶液で2mm幅にエッチングし、2mm幅の金属層を TOYO BOLDWIN社製”テンシロン”UTM-4-100にて引っ張り速度50mm/分、90°剥離で測定した。

[0109] (3)線膨張係数の測定

樹脂溶液を厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

- [0110] 得られた単膜を特定の幅の形状に切り出し、それを筒状にして、熱機械的分析装置 SS-6100 (セイコーインスツルメンツ(株) 製) を用いて、30～300℃の温度範囲、昇温速度5℃/分で測定した。得られた測定結果から、計算式(2)を用いて30～300℃の平均線膨張係数を算出した。ここで、L30は30℃でのサンプル長、L300は300℃でのサンプル長である。

$$\text{平均線膨張係数} = (1/L30) \times [(L300 - L30) / (300 - 30)] \quad (2)。$$

- [0111] (4) ガラス転移温度の測定

ポリアミド酸樹脂溶液(PA1～8)を厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

- [0112] ポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、120℃で10分乾燥し、さらに160℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

- [0113] 得られた耐熱性樹脂の単膜約10mgをアルミ製標準容器に詰め、示差走査熱量計 DSC-50 (島津製作所(株) 製) を用いて測定し(DSC法)、得られたDSC曲線の変曲点からガラス転移温度を計算した。80℃×1時間で予備乾燥した後、昇温速度20℃/分で測定を行った。

- [0114] (5) 吸水率の測定

ポリアミド酸樹脂溶液(PA1～8)を厚さ18  $\mu$  mの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、150℃で10分乾燥し、さらに窒素雰囲気下280℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

[0115] ポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を厚さ18 $\mu$ mの電解銅箔の光沢面に所定の厚さになるようにバーコーターで塗布後、80℃で10分、120℃で10分乾燥し、さらに160℃で1時間加熱処理を行い熱硬化させた。次に電解銅箔を塩化第2鉄溶液で全面エッチングし、耐熱性樹脂層の単膜を得た。

[0116] 得られた耐熱性樹脂の単膜約200mgを30℃で水に24時間浸漬し、その後80℃で3時間乾燥した。水浸漬後の重量と乾燥後の重量をそれぞれ測定し、その差を乾燥後の重量で割り、吸水率を算出した。

[0117] 以下の製造例に示してある酸二無水物、ジアミンの略記号の名称は下記の通りである。

BPDA:3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

OPDA:3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

PMDA:ピロメリット酸二無水物

SiDA:1, 1, 3, 3'-テトラメチルー1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン

DAE :4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

PDA :p-フェニレンジアミン

DBAB:4, 4'-ジアミノベンズアニリド

m-TB:4, 4'-ジメチルベンジジン

NMP :N-メチルー2-ピロリドン。

[0118] 製造例1

温度計、乾燥室素導入口、温水・冷却水による加熱・冷却装置、および、攪拌装置を付した反応釜に、SiDA 12.43g(0.05mol)、DAE 50.05g(0.25mol)、PDA 75.67g(0.7mol)、をNMP 2450gと共に仕込み、溶解させた後、BPDA 294.2g(1mol)を添加し、70℃で6時間反応させたことにより、15重量%ポリアミド酸樹脂溶液(PA1)を得た。ポリアミド酸樹脂溶液(PA1)をイミド化した樹脂の線膨張係数は20ppm/℃、吸水率は1.1wt%、ガラス転移温度は283℃であった。

[0119] 製造例2～7

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込量を表1のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、15重量%ポリアミド酸樹脂溶液(PA2～7)を得た。ポリアミド酸樹脂

溶液 (PA2〜7) をイミド化した樹脂の線膨張係数、吸水率、ガラス転移温度を表1に示した。

[0120] 製造例8

酸二無水物、ジアミンの種類と仕込量を表1のように変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、15重量%ポリアミド酸樹脂溶液 (PA8) を得た。ポリアミド酸樹脂溶液 (PA8) をイミド化した樹脂の線膨張係数、吸水率、ガラス転移温度を表1に示した。

[0121] [表1]

表1

上段:モル数(mol)/下段:仕込量(g)

		テトラカルボン酸成分		ジアミン成分					溶剤	線膨張係数 (ppm/°C)	吸水率 (wt%)	ガラス転移温度 (°C)
		BPDA	OPDA	SIDA	DAE	PDA	DABA	m-TB				
製造例1	PA1	1.00		0.05	0.25	0.70			DMAc	20	1.1	283
		294.20		12.43	50.05	75.67						
製造例2	PA2	1.00			0.40	0.60			2450	20	1.6	295
		294.20			80.08	64.86						
製造例3	PA3	1.00		0.05	0.35		0.60		2488	18	1.2	304
		294.20		12.43	70.07		136.38					
製造例4	PA4	1.00			0.80	0.20			2907	42	1.8	310
		294.20			160.16	21.62						
製造例5	PA5	1.00		0.05	0.75		0.20		2697	39	1.1	298
		294.20		12.43	150.15		45.46					
製造例6	PA6		1.00	0.10	0.90				2846	68	1.0	254
			310.20	24.85	180.18							
製造例7	PA7	0.70	0.30	0.40	0.60				2920	89	0.4	192
		205.90	93.10	99.40	120.12							
製造例8	PA8	1.00			0.20	0.40			2938	16	1.4	291
		294.20			40.04	43.24		0.40				

BPDA 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物  
 OPDA 3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物  
 SiDA 1,1,3,3'-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン  
 DAE 4,4'-ジアミノフェニルエーテル  
 PDA p-フェニレンジアミン  
 DABA 4,4'-ジアミノベンズアミド  
 DMAc NN-ジメチルアセタミド  
 m-TB 2,2'-ジメチルベンジジン



## [0122] 製造例9

ヘンケルジャパン(株)製のポリアミド樹脂 ”マクロメルト”6030 250g(50重量%)、油化シェルエポキシ(株)製のエポキシ樹脂 ”エピコート”828 105g(21重量%)、昭和高分子(株)製のフェノール樹脂 CKM-1636 145g(29重量%)をイソプロピルアルコール 680gとクロロベンゼン 1760gに溶かし、17重量%のポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を得た。このポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を160℃で熱硬化した樹脂の線膨張係数は100ppm/℃以上、吸水率は1.1wt%、ガラス転移温度は62℃であった。

## [0123] 実施例1

ポリアミド酸樹脂溶液PA1を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製、構成成分:PMDA/BPDA/DAE/PDA、500℃以下に明瞭なガラス転移点なし)に乾燥後の膜厚が3  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体を得た。

[0124] 上記作成のポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体の耐熱性樹脂層に、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$  mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)を張り合わせ、ロールの表面温度を380℃に加熱したロールラミネーターで、図5(a)のように保護フィルムとして厚さ125  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールとポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層の積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧70N/mm、速度1m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0mmであった。また、接着力は7N/cmであった。

## [0125] 実施例2、3

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層の種類、膜厚、を表2のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表2にまとめた。

[0126] ここで用いたポリイミドフィルムは、東レ・デュポン(株)製の”カプトン”100EN(厚み $25\mu\text{m}$ )、宇部興産(株)製の”ユーピレックス”25S(構成成分: BPDA/PDA、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下に明瞭なガラス転移点なし)(厚み $25\mu\text{m}$ )である。また、銅箔は片面粗化銅箔である三井金属(株)製のTQ-VLP(厚み $12\mu\text{m}$ )、古河サーキットフォイル(株)製のF1-WS(厚み $12\mu\text{m}$ )、両面平滑銅箔である古河サーキットフォイル(株)製のFO-WS(厚み $12\mu\text{m}$ )である。

[0127] “カプトン”100ENの線膨張係数は $17\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、“ユーピレックス”25Sの線膨張係数は $14\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ である。

[0128] 比較例1、2

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層の種類、膜厚、を表2のように変えた以外は実施例1と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表2にまとめた。

[0129] [表2]

表 2

	ポリイミド フィルム	ポリイミドフ イルムの線膨 張係数 k (ppm/°C)	銅箔	耐熱性樹脂層			反り (mm)	接着力 (N/cm)
				種類	線膨張係数 kA (ppm/°C)	膜厚 (μm)		
実施例 1	カプトン 100EN	17	TQ-VLP	PA 1	20	3	0	7
実施例 2	ユーピレックス 25S	14	F1-WS	PA 1	20	5	0	7
実施例 3	カプトン 100EN	17	TQ-VLP	PA 2	20	2	0	6
比較例 1	カプトン 100EN	17	TQ-VLP	PA 4	42	3	>20	10
比較例 2	ユーピレックス 25S	14	F1-WS	PA 6	68	5	>20	10

## [0130] 実施例 4

ポリアミド酸樹脂溶液 PA1 を、接着面側を粗化処理した厚さ 12 μm の粗化銅箔 (TQ-VLP 三井金属 (株) 製) に、乾燥後の膜厚が 3 μm になるようにリバースコーター

で塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、銅箔／耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

[0131] 同様に、ポリアミド酸樹脂溶液PA7を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に、乾燥後の膜厚が1  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

[0132] 上記作成の銅箔／耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層Aと耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を350℃に加熱したロールラミネーターで、図5(a)のように、保護フィルムとして厚さ125  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールと銅箔／耐熱性樹脂層Aの積層体、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の間にそれぞれ介在させ、線圧50N/mm、速度2m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0 mmであった。また、接着力は11N/cmであった。

[0133] 実施例5～9

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bの種類、膜厚、を表3のように変えた以外は実施例4と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表3にまとめた。

[0134] 比較例3～5

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bの種類、膜厚、を表3のように変えた以外は実施例4と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表3にまとめた。

[0135] [表3]

表 3

	銅箔	耐熱性樹脂層 A			ポリイミド フィルム	ポリイミドフ イルムの線膨 張係数 k (ppm/°C)	耐熱性樹脂層 B			反り (mm)	接着力 (N/cm)
		種類	線膨張係数 k A (ppm/°C)	膜厚 (μm)			種類	線膨張係数 (ppm/°C)	膜厚 (μm)		
実施例 4	TQ-VLP	PA 1	20	3	カブトン 100EN	17	PA 7	89	1	0	11
実施例 5	F1-WS	PA 1	20	5	ユニテックス 25S	14	PA 6	68	2	0	11
実施例 6	TQ-VLP	PA 2	20	3	カブトン 100EN	17	PA 6	68	1	0	10
実施例 7	TQ-VLP	PA 2	20	5	ユニテックス 25S	14	PA 6	68	3	3	10
実施例 8	F0-WS	PA 3	18	2	カブトン 100EN	17	PA 6	68	1	0.1	10
実施例 9	TQ-VLP	PA 3	18	3	カブトン 100EN	17	PA 7	89	1	0	11
比較例 3	TQ-VLP	PA 4	42	3	カブトン 100EN	17	PA 7	89	1	>20	10
比較例 4	F1-WS	PA 5	39	5	カブトン 100EN	17	PA 6	68	2	>20	10
比較例 5	TQ-VLP	PA 6	68	2	ユニテックス 25S	14	PA 6	68	1	>20	10

## [0136] 実施例10

ポリアミド酸樹脂溶液PA1を、接着面側を粗化处理した厚さ $12\mu\text{m}$ の粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)に、乾燥後の膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 $80^{\circ}\text{C}$ で10分、さらに $140^{\circ}\text{C}$ で10分乾燥し、銅箔/耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

[0137] 同様に、ポリアミド酸樹脂溶液PA7を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に、乾燥後の膜厚が $1\mu\text{m}$ になるようにリバースコーターで塗工し、 $80^{\circ}\text{C}$ で10分、さらに $140^{\circ}\text{C}$ で10分乾燥し、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

[0138] 上記作成の銅箔/耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を $200^{\circ}\text{C}$ に加熱したロールラミネーターで、線圧 $10\text{N/mm}$ 、速度 $1\text{m/分}$ で加熱圧着した後、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア[( $80^{\circ}\text{C}$ 、30分) + ( $150^{\circ}\text{C}$ 、1時間) + ( $280^{\circ}\text{C}$ 、2時間)]で耐熱性樹脂層のイミド化を行い室温まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、 $0\text{mm}$ であった。また、接着力は $12\text{N/cm}$ であった。

## [0139] 実施例11～13

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bの種類、膜厚、を表4のように変えた以外は実施例10と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表4にまとめた。

## [0140] 実施例14

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bの種類、膜厚、を表4のように変えた以外は実施例10と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表4にまとめた。

## [0141] 比較例6～8

ポリイミドフィルム、銅箔、耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bの種類、膜厚、を表4のように変えた以外は実施例4と同様の操作を行い、片面銅層付き積層フィルムを得た。

。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りの評価結果を表4にまとめた。

[0142] [表4]

表 4

	銅箔	耐熱性樹脂層A		ポリイミド フィルム	ポリイミド フィルムの線膨張係 数 k (ppm/°C)	ポリイミドフィル ムの線膨張係 数 k (ppm/°C)	耐熱性樹脂層B			反り (mm)	接着力 (N/cm)
		種類	線膨張係数 kA (ppm/°C)	膜厚 (μm)			種類	線膨張係数 (ppm/°C)	膜厚 (μm)		
実施例10	TQ-VLP	PA1	20	3	カプトン 100EN	17	PA7	89	1	0	12
実施例11	TQ-VLP	PA1	20	3	カプトン 100EN	17	PA7	89	3	3	12
実施例12	F1-WS	PA2	20	4	ユビロン 25S	14	PA7	89	2	0.1	11
実施例13	F0-WS	PA3	18	5	カプトン 100EN	17	PA7	89	2	0	11
実施例14	TQ-VLP	PA8	16	4	カプトン 100EN	17	PA7	89	2	0	11
比較例6	TQ-VLP	PA4	42	3	カプトン 100EN	17	PA7	89	1	>20	11
比較例7	TQ-VLP	PA5	39	5	ユビロン 25S	14	PA7	89	2	>20	11
比較例8	TQ-VLP	PA6	68	4	カプトン 100EN	17	PA7	89	2	>20	11



## [0143] 実施例15

ポリアミド酸樹脂溶液PA1を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に乾燥後の膜厚が3  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液PA6を乾燥後の膜厚が1  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層A／耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

[0144] 上記作成のポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層A／耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層Bに、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$  mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)を張り合わせ、ロールの表面温度を350℃に加熱したロールラミネーターで、図5のように保護フィルムとして厚さ125  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールとポリイミドフィルム／ポリイミド樹脂層積層体、銅箔の間にそれぞれ介在させ、線圧50N/mm、速度2m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、3mmであった。また、接着力は10N/cmであった。

## [0145] 実施例16

ポリアミド酸樹脂溶液PA6を、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$  mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)に、乾燥後の膜厚が0.5  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液PA1を乾燥後の膜厚が3  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、銅箔／耐熱性樹脂層B／耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

[0146] 同様に、ポリアミド酸樹脂溶液PA7を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$  mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に、乾燥後の膜厚が1  $\mu$  mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で1

0分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

- [0147] 上記作成の銅箔／耐熱性樹脂層B／耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を350℃に加熱したロールラミネーターで、図5のように保護フィルムとして厚さ125  $\mu$ mのポリイミドフィルム(“カプトン”500H 東レ・デュポン(株)製)を両ロールと銅箔／耐熱性樹脂層B／耐熱性樹脂層Aの積層体、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の間にそれぞれ介在させ、線圧50N/mm、速度2m/分で加熱圧着し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0.2mmであった。また、接着力は12N/cmであった。

[0148] 実施例17

ポリアミド酸樹脂溶液PA7を、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$ mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)に、乾燥後の膜厚が0.3  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した後、さらにその上に、ポリアミド酸樹脂溶液PA1を乾燥後の膜厚が3  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥し、銅箔／耐熱性樹脂層B／耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

- [0149] 同様に、ポリアミド酸樹脂溶液PA7を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$ mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に、乾燥後の膜厚が1  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥し、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

- [0150] 上記作成の銅箔／耐熱性樹脂層B／耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を200℃に加熱したロールラミネーターで、線圧10N/mm、速度1m/分で加熱圧着した後、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア[(80℃、30分) + (150℃、1時間) + (280℃、2時間)]で耐熱性樹脂層のイミド化を行い、室温

まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0.1mmであった。また、接着力は14N/cmであった。

[0151] 実施例18

ポリアミド酸樹脂溶液PA1を、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$ mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)に、乾燥後の膜厚が5  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥した。該塗工品を窒素雰囲気中290℃で5分加熱処理を行い、イミド化および残存溶媒の除去を行い、銅箔/耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

[0152] 次に、ポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$ mのポリイミドフィルム(“ユーピレックス”25S 宇部興産(株)製)に、乾燥後の膜厚が2  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに120℃で10分乾燥し、ポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

[0153] 上記作成の銅箔/耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム/耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を140℃に加熱したロールラミネーターで、線圧6N/mm、速度1m/分で加熱圧着した後、さらに加熱ステップキュア[(80℃、30分) + (120℃、1時間) + (160℃、2時間)]で耐熱性樹脂層Bの熱硬化を行い室温まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0mmであった。また、接着力は11N/cmであった。

[0154] 実施例19

ポリアミド酸樹脂溶液PA8を、接着面側を粗化处理した厚さ12  $\mu$ mの粗化銅箔(TQ-VLP 三井金属(株)製)に、乾燥後の膜厚が5  $\mu$ mになるようにリバースコーターで塗工し、80℃で10分、さらに140℃で10分乾燥し、銅箔/耐熱性樹脂層Aの積層体を得た。

[0155] 次に、ポリアミド/エポキシ/フェノール系耐熱性樹脂溶液(EP1)を、あらかじめアルゴン雰囲気中で低温プラズマ処理しておいた厚さ25  $\mu$ mのポリイミドフィルム(“カプトン”100EN 東レ・デュポン(株)製)に、乾燥後の膜厚が2  $\mu$ mになるようにリバースコ

ーターで塗工し、80℃で10分、さらに120℃で10分乾燥し、ポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体を得た。

[0156] 上記作成の銅箔／耐熱性樹脂層Aの積層体とポリイミドフィルム／耐熱性樹脂層Bの積層体の耐熱性樹脂層A、耐熱性樹脂層Bが向かい合うように、ロールの表面温度を140℃に加熱したロールラミネーターで、線圧6N/mm、速度1m/分で加熱圧着した後、さらに窒素雰囲気下で加熱ステップキュア[(80℃、30分) + (150℃、1時間) + (280℃、1時間)]で耐熱性樹脂層のイミド化および熱硬化を行い室温まで徐冷し、片面銅層付き積層フィルムを得た。得られた片面銅層付き積層フィルムの反りを測定したところ、0mmであった。また、接着力は11N/cmであった。

[0157] 以上の結果から本発明は、金属層が積層された状態、金属層を全面エッチングした状態のいずれにおいても、耐熱性樹脂積層フィルムの反りが無かった。一方、比較例では、金属層が積層された状態では反りが無かったが、金属層を全面エッチングした状態では、大きな反りが発生し、筒状に丸まった。

#### [0158] 実施例20

実施例1で得られた銅層付き積層フィルムの銅層上にフォトレジスト膜をリバースコーターで乾燥後の膜厚が4  $\mu$  mになるように塗布、乾燥後、マスク露光し、アルカリ現像液で配線パターンを形成後、銅箔を第二塩化鉄水溶液でウェットエッチング処理した。残ったフォトレジスト膜を除去して銅配線パターンを形成した。形成した銅配線パターン上にスズを0.4  $\mu$  m無電解メッキした後、配線パターン上にソルダーレジストを塗布してCOFテープを得た。得られたCOFテープに反りは無かった。

[0159] 上記方法で得られたCOFテープのインナーリードに、金バンプを形成した半導体チップをフリップチップ実装で接合し、樹脂で封止することにより半導体装置を得た。COFテープに反りが無いため、接合不良等による欠点が少なく、半導体装置は良好な信頼性を示した。

#### [0160] 実施例21

実施例6で得られた銅層付き積層フィルムを用いた以外は実施例20と同様の操作を行った。COFテープに反りは無く、これから作成した半導体装置は配線が短絡することもなく、良好な信頼性を示した。

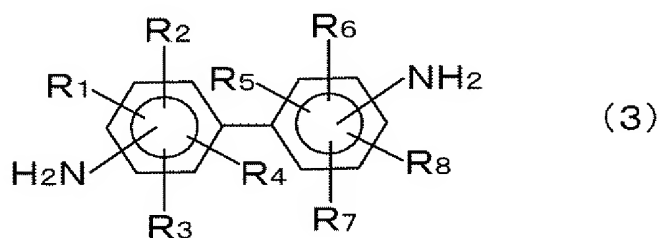
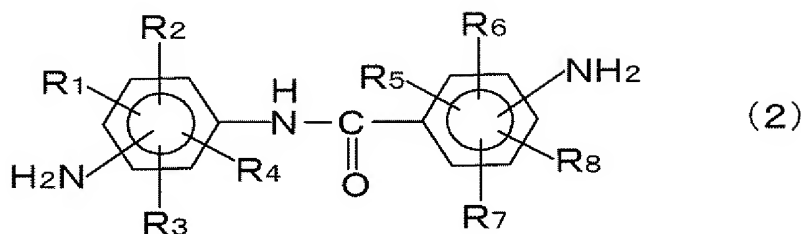
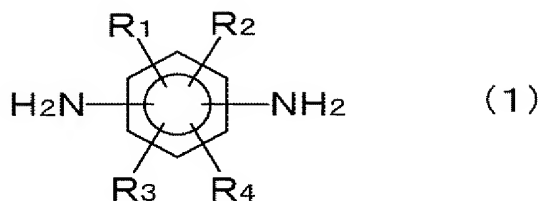
## [0161] 実施例22

実施例13で得られた銅層付き積層フィルムを用いた以外は実施例20と同様の操作を行った。COFテープに反りは無く、これから作成した半導体装置は配線が短絡することもなく、良好な信頼性を示した。

## 請求の範囲

- [1] 耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層の線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂積層フィルム。
- [2] 耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を積層した耐熱性樹脂積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が2層以上の耐熱性樹脂層から構成されており、そのうちの少なくとも1層の耐熱性樹脂層の線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が、 $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) である請求項1記載の耐熱性樹脂積層フィルム。
- [3] 前記耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数が5〜25ppm/°Cであり、線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層の線膨張係数が5〜30ppm/°Cである請求項1又は2記載の耐熱性樹脂積層フィルム。
- [4] 線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ : 耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層を構成する樹脂がポリイミド系樹脂であり、ポリイミド系樹脂のジアミン成分が一般式(1)〜(3)のいずれかで表される構造を有する芳香族ジアミンの少なくとも1種を全ジアミン成分中の40モル%以上含む請求項1ないし3のいずれか1項に記載の耐熱性樹脂積層フィルム。

[化1]



(式中 $R^1 \sim R^8$ は同じでも異なっても良く、水素原子、炭素数1〜30のアルキル基、炭素数1〜30のアルコキシ基、ハロゲン、水酸基、カルボキシ基、スルホン基、ニトロ基、シアノ基から選ばれる。)

- [5]     ポリイミド系樹脂のジアミン成分がp-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、2, 2'-ジメチルベンジジンから選ばれる少なくとも1種を全ジアミン成分中の40モル%以上含む請求項4記載の耐熱性樹脂積層フィルム。
- [6]     ポリイミド系樹脂のテトラカルボン酸成分がピロメリット酸二無水物および／またはピフェニルテトラカルボン酸二無水物を全テトラカルボン酸成分中の40モル%以上含む請求項4記載の耐熱性樹脂積層フィルム。
- [7]     請求項1ないし6のいずれかに記載の耐熱性樹脂積層フィルムの耐熱性樹脂層側に金属箔を積層した金属層付き積層フィルム。
- [8]     耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムであって、耐熱性樹脂層が少なくとも2層であり、金属層に

接する側に線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層A、耐熱性絶縁フィルムに接する側に耐熱性樹脂層Aよりもガラス転移温度が低い耐熱性樹脂層Bが積層された請求項7記載の金属層付き積層フィルム。

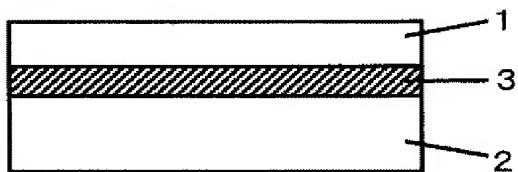
- [9] 前記耐熱性樹脂層Aのガラス転移温度が250°C〜400°Cである請求項8記載の金属層付き積層フィルム。
- [10] 耐熱性樹脂層Aの膜厚が耐熱性樹脂層Bの膜厚の2倍以上である請求項8又は9記載の金属層付き積層フィルム。
- [11] 耐熱性樹脂層Bがポリイミド系樹脂である請求項8ないし10のいずれか1項に記載の金属層付き積層フィルム。
- [12] 耐熱性樹脂層Bのガラス転移温度が120°C〜280°Cである請求項11記載の金属層付き積層フィルム。
- [13] 耐熱性樹脂層Bがエポキシ系化合物を含む熱硬化性樹脂である請求項8ないし10のいずれか1項に記載の金属層付き積層フィルム。
- [14] 耐熱性樹脂層Bのガラス転移温度が50°C〜250°Cである請求項13記載の金属層付き積層フィルム。
- [15] 請求項6ないし14のいずれかに記載の金属層付き積層フィルムを含む半導体装置。
- [16] 耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムの製造方法であって、金属箔に線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲にある耐熱性樹脂層を含む、少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層する工程と、該金属箔／耐熱性樹脂層積層体と、必要により少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層した耐熱性絶縁フィルムとを張り合わせ、加熱圧着する工程とを有する金属層付き積層フィルムの製造方法。
- [17] 耐熱性絶縁フィルムの少なくとも片面に耐熱性樹脂層を介して金属箔を積層してなる金属層付き積層フィルムの製造方法であって、耐熱性絶縁フィルムに線膨張係数 $k_A$  (ppm/°C) が $k-10 \leq k_A \leq k+20$  ( $k$ :耐熱性絶縁フィルムの線膨張係数) の範囲



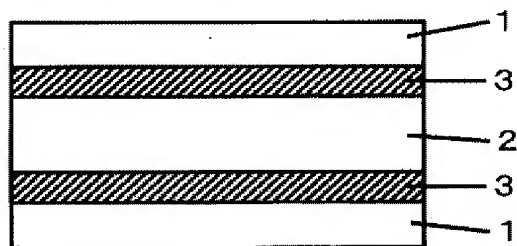
にある耐熱性樹脂層を含む、少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層する工程と、該耐熱性絶縁フィルム／耐熱性樹脂層積層体と、必要により少なくとも1層の耐熱性樹脂層を積層した金属箔とを張り合わせ、加熱圧着する工程とを有する金属層付き積層フィルムの製造方法。

[図1]

(a)

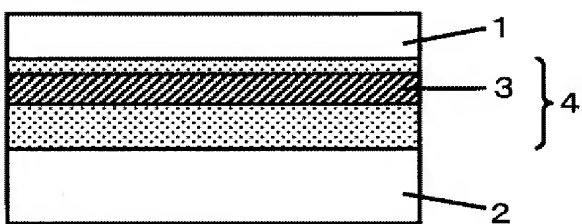


(b)

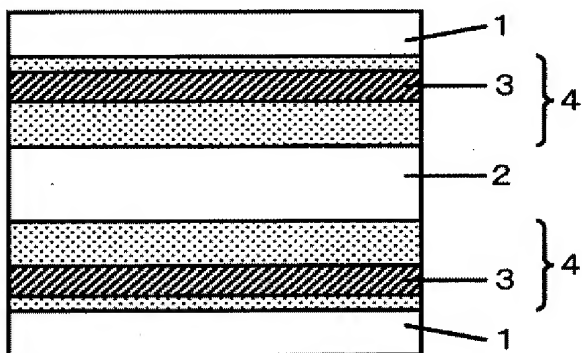


[図2]

(a)

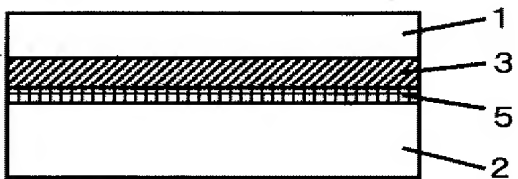


(b)

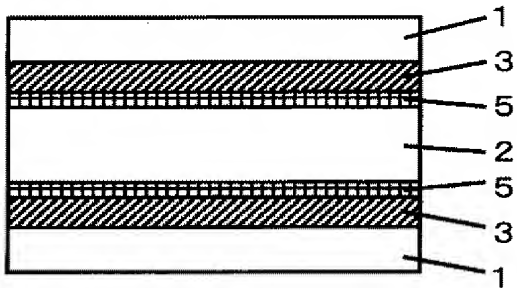


[図3]

(a)

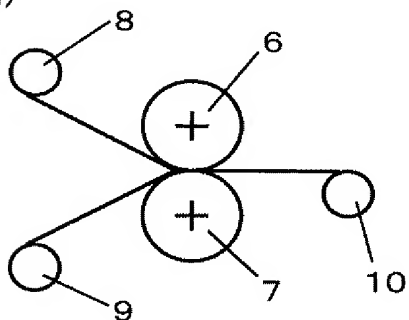


(b)

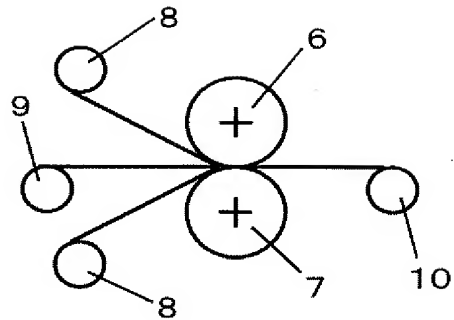


[図4]

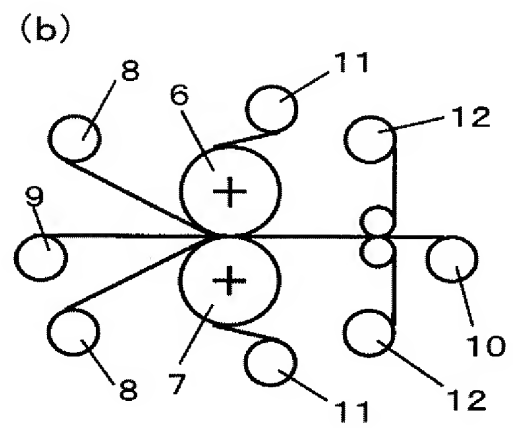
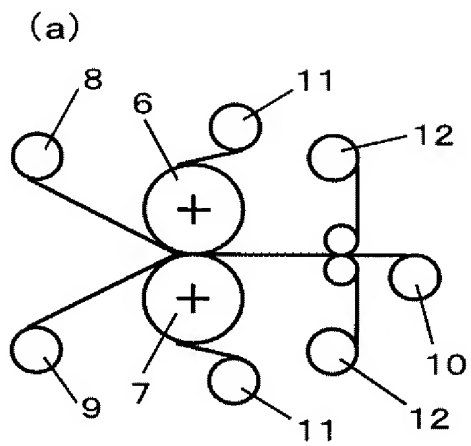
(a)



(b)



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003380

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B27/34, 15/08, H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B27/34, 15/08, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-22288 A (Sony Chemicals Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), (Family: none)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17
X Y	JP 2000-151046 A (Sony Chemicals Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), (Family: none)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17
X Y	JP 2000-188445 A (Sony Chemicals Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), (Family: none)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17
Y	JP 2000-43211 A (Ube Industries, Ltd.), 15 February, 2000 (15.02.00), (Family: none)	2, 8-14, 17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 June, 2005 (07.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003380

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-205734 A (Ube Industries, Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), & US 2001/10860 A1	16
X	JP 5-214301 A (Hitachi, Ltd.), 24 August, 1993 (24.08.93), (Family: none)	1, 3-7, 15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B27/34, 15/08, H05K1/03

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B27/34, 15/08, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-22288 A (ソニーケミカル株式会社) 2000.01.21 (ファミリーなし)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17
X Y	JP 2000-151046 A (ソニーケミカル株式会社) 2000.05.30 (ファミリーなし)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17
X Y	JP 2000-188445 A (ソニーケミカル株式会社) 2000.07.04 (ファミリーなし)	1, 3-7, 15 2, 8-14, 16, 17

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4 S

9156

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)